

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. März 2001 (22.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/19878 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 20/60,
A01N 33/12

[DE/DE]; Zum Beuel 14, D-51570 Windeck (DE). KOSS-MANN, Beate [DE/DE]; Ribbertstrasse 13, D-58091 Hagen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06487

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREATIV GESELLSCHAFT
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH;
Patente + Marken, Bau 1042 / PB 15, D-45764 Marl (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juli 2000 (08.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, IL, JP,
KR, NO, NZ, PL, RU, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:

199 43 344.5 10. September 1999 (10.09.1999) DE
199 52 222.7 29. Oktober 1999 (29.10.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CREATIV GESELLSCHAFT FÜR TECH-
NOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, D-45772 Marl (DE).

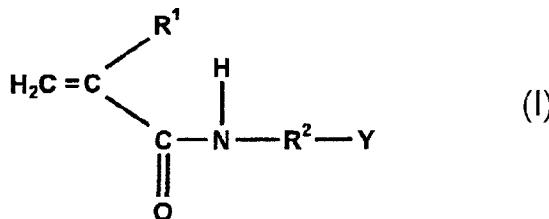
Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OTTERS BACH, Peter

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COPOLYMERS OF ACRYLOYLAMINOALKYL COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: COPOLYMERE VON ACRYLOYLAMINOALKYLVERBINDUNGEN



A1
ClO₄⁻ with other aliphatic, unsaturated monomers. The invention also relates to a method for production of said polymers. Said polymers can also be produced by graft copolymerisation of a substrate, whereby a covalently bonded coating is obtained on the substrate surface. The inventive antimicrobial polymers can be used inter alia as microbiocidal coatings on hygiene articles or in the medical field and in paints or protective coatings.

WO 01/19878
(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft antimikrobielle Polymere, die durch Copolymerisation eines Monomeren der Formel (I) mit R¹ = -H oder -CH₃, R² = verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Y=NR³R⁴, N⁺R³R⁴R⁵X⁻R³, R⁴, R⁵ = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei R³, R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sein können und X⁻ CH₃SO₄⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃CH₂⁻, NO₂⁻, NO⁻, CN⁻, SCN⁻, CNO⁻, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, mit weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden und ein Verfahren zu deren Herstellung. Die Polymere können auch durch Pfropfcopolymerisation eines Substrats hergestellt werden, wobei eine kovalent gebundene Beschichtung auf der Substratoberfläche erhalten wird. Die antimikrobiellen Polymere können als mikrobizide Beschichtung u. a. auf Hygieneartikeln oder im medizinischen Bereich sowie in Lacken oder Schutzanstrichen verwendet werden.

(57) Abstract: The invention relates to antimicrobial polymer, which can be obtained by copolymerisation of a monomer of formula (I) where R¹ = -H or -CH₃, R² = branched or straight chain aliphatic hydrocarbon radical with 1 to 5 carbon atoms, Y=NR³R⁴, N⁺R³R⁴R⁵X⁻R³, R⁴, R⁵ = H, a branched or straight chain aliphatic hydrocarbon radical with 1 to 5 carbon atoms, whereby R³, R⁴ and R⁵ are identical or different and X⁻ CH₃SO₄⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃CH₂⁻, NO₂⁻, NO⁻, CN⁻, SCN⁻, CNO⁻, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻.

Copolymere von Acryloylaminooalkylverbindungen

Die Erfindung betrifft antimikrobielle Polymere, die durch Copolymerisation von Acryloylaminooalkylverbindungen mit weiteren Monomeren erhalten werden. Weiterhin betrifft 5 die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung und Verwendung dieser antimikrobiellen Polymere.

Desweiteren betrifft die Erfindung antimikrobielle Polymere, die durch Ppropfcopolymerisation von Acryloylaminooalkylverbindungen mit weiteren Monomeren auf einem Substrat erhalten 10 werden, weiterhin ein Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

Acryloylaminooalkylverbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Dialkylaminoalkylacrylate und Acryloylaminooalkylammoniumsalze.

15 Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen, Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die Wasser-, Getränke- und Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar zum Verderben der Ware sowie zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher führen können.

20 Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbesondere für den Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind Bakterien fernzuhalten von Möbel- und Geräteoberflächen in Pflegestationen, insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der 25 Kleinstkinder-Pflege, in Krankenhäusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien im Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie Mischungen 30 behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und massiv antimikrobiell wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind häufig selbst toxisch oder reizend

oder bilden gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

Eine weitere Vorgehensweise gegen oberflächige Bakterienausbreitungen stellt die Einarbeitung antimikrobiell wirkender Substanzen in eine Matrix dar.

Aus einem anderen technischen Bereich offenbart US 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses Polymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-
10 Butylaminoethylmethacrylat die langsame Erosion des Polymers fördert und so das hochtoxische Tributylzinnmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige „minimale inhibitorische Konzentration“, (MIK) nicht mehr erreicht wird.
15

Aus den europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 ist bekannt, daß Homo-
20 und Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen. Um unerwünschten Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, wirksam entgegenzutreten, müssen auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserte
25 Wirksamkeit entwickelt werden.

Tert.-Butylaminoethylmethacrylat ist ein handelsübliches Monomer der Methacrylatchemie und wird insbesondere als hydrophiler Bestandteil in Copolymerisationen eingesetzt. So wird in EP 0 290 676 der Einsatz verschiedener Polyacrylate und Polymethacrylate als Matrix für die
30 Immobilisierung von bakteriziden quaternären Ammoniumverbindungen beschrieben. Dialkylaminoalkylmethacrylamide finden als Comonomerbaustein insbesondere als Bestandteil

von Dispergier- und Viskositätsverbesserungen für Schmieröle breite Anwendung. So beschreibt z. B. EP 0 750 031 ein Terpolymer aus zwei Alkylacrylaten, jeweils mit Alkylketten unterschiedlicher Länge und einem stickstoffhaltigen Monomeren, darunter Dimethylaminoacrylamiden. US 5 821 313 beschreibt analoge Systeme mit einem aminohaltigen 5 Monomergewichtsanteil von bis zu 45 Gew.-%.

Weiterhin findet Dimethylaminopropylmethacrylamid als Terpolymerbestandteil in kationischen Elektrotauchlackierzusammensetzungen Verwendung, so beschrieben in EP 0 416 762.

10 Die Herstellung von antimikrobiellen Copolymeren unter Verwendung von Dialkylaminoalkylacrylamiden ist nicht bekannt.

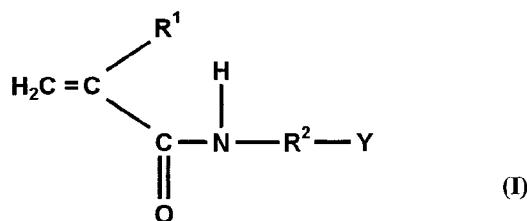
Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neuartige, antimikrobiell wirksame Polymere zu entwickeln, die die Ansiedelung und Verbreitung von Bakterien auf 15 Oberflächen verhindern.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Copolymerisation von Acryloylaminoalkylaminen mit aliphatisch ungesättigten Monomeren bzw. durch Ppropfcopolymerisation dieser Komponenten auf einem Substrat Polymere mit einer Oberfläche 20 erhalten werden, die dauerhaft mikrobizid ist, durch Lösemittel und physikalische Beanspruchungen nicht angegriffen wird und keine Migration zeigt. Dabei ist es nicht nötig, weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen.

Die Verwendung von 2-Methacryloyloxyethylidenen als kationischer Bestandteil in 25 Copolymerisationen ist aus anderen technischen Gebieten bekannt. EP 0 322 234 beschreibt in diesem Zusammenhang die Synthese von Terpolymeren, die neben 2-Methacryloyloxyethylidenen Rückstände aus dessen Herstellung und weiteren Monomeren enthalten, als Entwässerungshilfsmittel. Polymere mit einer undefinierten Zusammensetzung sind insbesondere im medizinischen Bereich nicht einsetzbar. Des weiteren finden 2-Methacryloyloxyethylidemethylbenzylammoniumsalze z.B. Verwendung als Hilfsmittel zur 30 Herstellung von Polymerdispersionen, wie in US 5 696 194 näher erläutert wird, bzw. als

Hilfsmittel für Farbstoffsysteme, wie in US 4 168 976 beschrieben. Acryloylaminoalkylderivate sind eine chemisch andere Substanzklasse und in diesem Zusammenhang nicht diskutiert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher antimikrobielle Copolymeren, die durch
5 Copolymerisation eines Monomeren der Formel I

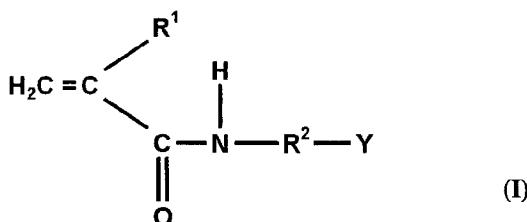


mit

- 10 R^1 = -H oder $-\text{CH}_3$,
 R^2 = verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit
 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,
 Y = NR^3R^4 , $\text{N}^+\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{X}^-$
 $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$ = - H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest
 15 mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei R^3 , R^4 und R^5 gleich oder
 verschieden sein können und
 X^- = CH_3SO_4^- , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CH_3CH_2^- , NO_2^- , NO^- , CN^- , SCN^- , CNO^- ,
 ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^-

20 mit mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden.

Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Copolymeren Gegenstand der vorliegenden Erfindung, wobei eine Copolymerisation von Monomeren der Formel I

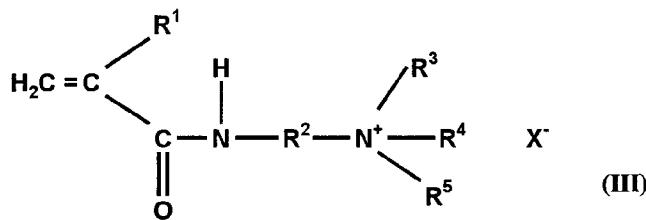
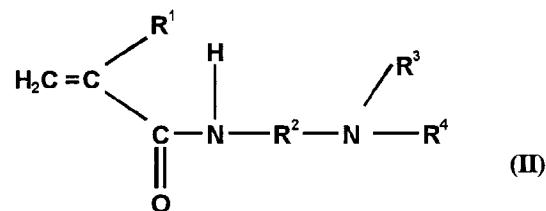


mit

- 15 $R^1 = -H$ oder $-CH_3$,
 $R^2 =$ verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit
 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,
 $Y = NR^3R^4, N^+R^3R^4R^5 X^-$
 $R^3, R^4, R^5 =$ - H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest
 mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei R^3 , R^4 und R^5 gleich oder
 verschieden sein können und
 $X^- = CH_3SO_4^-, NO_3^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CH_3CH_2^-, NO_2^-, NO^-, CN^-, SCN^-, CNO^-,$
 ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^-

mit mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren einsetzbaren Monomere der Formel I
 15 können daher auch durch die Formeln II (Dialkylaminoacrylamide) und III
 (Acryloylarninoalkylammoniumsalze) beschrieben werden:



20

Der Anteil von Monomeren gemäß Formel I in der Reaktionsmischung bei der Herstellung der antimikrobiellen Copolymeren bzw. im erfindungsgemäßen Verfahren sollte, um eine ausreichende antimikrobielle Wirkung des Copolymeren bzw. Ppropfpolymeren zu erhalten,

zwischen 5 und 98 Mol.-%, bevorzugt zwischen 30 und 98 Mol.-%, besonders bevorzugt zwischen 40 und 98 Mol.-%, bezogen auf die Summe der Monomeren, liegen.

- Als aliphatisch ungesättigte Monomere können alle Monomere verwendet werden, die eine
- 5 Copolymerisation mit den Monomeren gemäß Formel I eingehen. Geeignet sind z. B. Acrylate oder Methacrylate, wie Acrylsäure, tert.-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat, Styrol, Vinylchlorid, Vinylether, Acrylamide, Acrylnitrile, Olefine (Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen), Allylverbindungen, Vinylketone, Vinylessigsäure, Vinylacetat oder Vinylester, insbesondere z. B. Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester,
- 10 Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-tert.-butylester, tert.-Butylminoethylester, 2-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Diethylaminoethylvinylether, N-3-Diethylminopropylmethacrylamid 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester oder 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammonium-
- 15 chlorid.

Bevorzugt handelt es sich bei den aliphatisch ungesättigten Monomeren um Acrylsäure- oder Methacrylsäureverbindungen, besonders bevorzugt sind Acrylsäure- oder Methacrylsäureester.

- 20 Als Monomer gemäß Formel II werden bevorzugt Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid oder Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid eingesetzt.

- Als Monomer gemäß Formel III werden bevorzugt Methacryloylaminoalkyltrialkylammoniumsalze oder Acryloylaminoalkyltrialkylammoniumsalze, besonders
- 25 bevorzugt 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumsalze oder 3-Acryloylaminopropyltrimethylammoniumsalze, insbesondere die entsprechenden Chloride oder Methosulfate (2-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniummethosulfat oder 3-Acryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid) eingesetzt.

- 30 Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymere können durch Copolymerisation von Monomeren der Formel I bzw. II oder III mit einem oder mehreren aliphatisch ungesättigten

Monomeren erhalten werden. Zweckmäßig erfolgt die Polymerisation radikalisch durch einen Radikalstarter oder strahleninduziert. Typische Vorgehensweisen sind in den Beispielen beschrieben.

- 5 Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymere können auch durch Copolymerisation von Monomeren der Formel I bzw. II oder III mit mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren auf einem Substrat erhalten werden. Es wird eine physisorbierte Beschichtung aus dem antimikrobiellen Copolymer auf dem Substrat erhalten.
- 10 Als Substratmaterialien eignen sich vor allem alle polymeren Kunststoffe, wie z. B. Polyurethane, Polyamide, Polyester und -ether, Polyetherblockamide, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polycarbonate, Polyorganosiloxane, Polyolefine, Polysulfone, Polyisopren, Poly-Chloropren, Polytetrafluorethylen (PTFE), entsprechende Copolymere und Blends sowie natürliche und synthetische Kautschuke, mit oder ohne strahlungssensitive Gruppen. Das erfindungsge-
15 mäße Verfahren lässt sich auch auf Oberflächen von lackierten oder anderweitig mit Kunststoff beschichteten Metall-, Glas- oder Holzkörpern anwenden.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Copolymere durch Pfpfropfpolymerisation eines Substrats mit Monomeren der Formel I bzw. II oder III und
20 mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden. Die Pfpfung des Substrats ermöglicht eine kovalente Anbindung des antimikrobiellen Copolymers an das Substrat. Als Substrate können alle polymeren Materialien, wie die bereits genannten Kunststoffe, eingesetzt werden.

- 25 Die Oberflächen der Substrate können vor der Pfpfropfcopolymerisation nach einer Reihe von Methoden aktiviert werden. Hier können alle Standardmethoden zur Aktivierung von polymeren Oberflächen zum Einsatz kommen; beispielsweise kann die Aktivierung des Substrats vor der Pfpfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Be-flammung, Ozonisierung, elektrische Entladung, γ -Strahlung durchgeführt werden.
- 30 Zweckmäßig werden die Oberflächen zuvor in bekannter Weise mittels eines Lösemittels von Ölen, Fetten oder anderen Verunreinigungen befreit.

Die Aktivierung der Substrate kann durch UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 170-400 nm, bevorzugt 170-250 nm erfolgen. Eine geeignete Strahlenquelle ist z. B ein UV-Excimer-Gerät HERAEUS Noblelight, Hanau, Deutschland. Aber auch Quecksilberdampflampen eignen sich zur Substrataktivierung, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeit beträgt im allgemeinen 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten.

Die Aktivierung des Substrats vor der Ppropfpolymerisation mit UV-Strahlung kann weiterhin mit einem zusätzlichen Photosensibilisator erfolgen. Hierzu wird der Photosensibilisator, wie z. B. Benzophenon auf die Substratoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Dies kann ebenfalls mit einer Quecksilberdampflampe mit Expositionszeiten von 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten, erfolgen.

Die Aktivierung kann erfindungsgemäß auch durch Plasmabehandlung mittels eines RF- oder Mikrowellenplasma (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) in Luft, Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erreicht werden. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 2 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 10 Minuten. Der Energieeintrag liegt bei Laborgeräten zwischen 100 und 500 W, vorzugsweise zwischen 200 und 300 W.

Weiterhin lassen sich auch Corona-Geräte (Fa. SOFTAL, Hamburg, Deutschland) zur Aktivierung verwenden. Die Expositionszeiten betragen in diesem Falle in der Regel 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Sekunden.

Die Aktivierung durch elektrische Entladung, Elektronen- oder γ -Strahlen (z. B. aus einer Kobalt-60-Quelle) sowie die Ozonisierung ermöglicht kurze Expositionszeiten, die im allgemeinen 0.1 bis 60 Sekunden betragen.

Eine Beflammlung von Substrat-Oberflächen führt ebenfalls zu deren Aktivierung. Geeignete Geräte, insbesondere solche mit einer Barriere-Flammfront, lassen sich auf einfache Weise bauen oder beispielsweise beziehen von der Fa. ARCOTEC, 71297 Mönshausen, Deutschland.

Sie können mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff als Brenngas betrieben werden. In jedem Fall muß eine schädliche Überhitzung des Substrats vermieden werden, was durch innigen Kontakt mit einer gekühlten Metallfläche auf der von der Beflammungsseite abgewandten Substratoberfläche leicht erreicht wird. Die Aktivierung durch Beflammung ist 5 dementsprechend auf verhältnismäßig dünne, flächige Substrate beschränkt. Die Expositionszeiten belaufen sich im allgemeinen auf 0.1 Sekunde bis 1 Minute, vorzugsweise 0.5 bis 2 Sekunden, wobei es sich ausnahmslos um nicht leuchtende Flammen behandelt und die Abstände der Substratoberflächen zur äußeren Flammenfront 0.2 bis 5 cm, vorzugsweise 0.5 bis 2 cm betragen.

10

Die so aktivierten Substratoberflächen werden nach bekannten Methoden, wie Tauchen, Sprühen oder Streichen, mit Monomeren der Formel I bzw. II oder III (Komponente I) und einem oder mehreren aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente II), gegebenenfalls in Lösung, beschichtet. Als Lösemittel haben sich Wasser und Wasser-Ethanol-Gemische 15 bewährt, doch sind auch andere Lösemittel verwendbar, sofern sie ein ausreichendes Lösevermögen für die Monomeren aufweisen und die Substratoberflächen gut benetzen. Lösungen mit Monomerengehalten von 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise mit etwa 5 Gew.-% haben sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0.1 µm 20 betragen können.

Die Propfcopolymerisation der auf die aktivierte Oberflächen aufgebrachten Monomeren kann zweckmäßig durch Strahlen im kurzwelligen Segment des sichtbaren Bereiches oder im langwelligen Segment des UV-Bereiches der elektromagnetischen Strahlung initiiert werden. 25 Gut geeignet ist z. B. die Strahlung eines UV-Excimers der Wellenlängen 250 bis 500 nm, vorzugsweise von 290 bis 320 nm. Auch hier sind Quecksilberdampflampen geeignet, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 10 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 15 Minuten.

30 Weiterhin lässt sich eine Pfropfcopolymerisation der erfundungsgemäßen Comonomerzusammensetzungen auch durch ein Verfahren erreichen, das in der europäischen Patentanmeldung 0

872 512 beschrieben ist, und auf einer Ppropfpolymerisation von eingequollenen Monomer- und Initiatormolekülen beruht. Das zur Quellung eingesetzte Monomer kann Komponente II sein.

- 5 Die erfindungsgemäßen, antimikrobiellen Copolymere aus Monomeren gemäß Formel I bzw. II oder III (Komponente I) und mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente II), zeigen auch ohne Ppropfung auf eine Substratoberfläche ein mikrobizides oder antimikrobielles Verhalten. Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die Copolymerisation der Komponenten I und II auf einem Substrat
10 durchgeführt wird.

Die Komponenten können in Lösung auf das Substrat aufgebracht werden. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Wasser, Ethanol, Methanol, Methylmethyleketon, Diethylether, Dioxan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Acetonitril.

- 15 Als Lösemittel für Komponente I kann auch Komponente II dienen.

Die erfindungsgemäße, antimikrobiellen Copolymere können auch direkt, d. h. nicht durch Polymerisation der Komponenten auf einem Substrat, sondern als antimikrobielle Beschichtung eingesetzt werden. Geeignete Beschichtungsmethoden sind die Auftragung der Copolymere in
20 Lösung oder als Schmelze.

Die Lösung der erfindungsgemäßen Polymeren können z. B. durch Tauchen, Aufsprühen oder Lackieren auf die Substrate aufgebracht werden.

- 25 Werden die erfindungsgemäßen Copolymere ohne Ppropfung direkt auf der Substratoberfläche erzeugt, so können übliche Radikalinitiatoren zugesetzt werden. Als Initiatoren lassen sich bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere u. a. Azonitrile, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Acylperoxide, Peroxoketone, Perester, Peroxocarbonate, Peroxodisulfat, Persulfat und alle üblichen Photoinitiatoren wie z. B. Acetophenone, α -Hydroxyketone,
30 Dimethylketale und Benzophenon verwenden. Die Polymerisationsinitiierung kann weiterhin auch thermisch oder wie bereits ausgeführt, durch elektromagnetische Strahlung, wie

z. B. UV-Licht oder γ -Strahlung erfolgen.

Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäß antimikrobiellen Copolymeren zur Herstellung von antimikrobiell wirksamen Erzeugnissen und die so hergestellten Erzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse können erfindungsgemäß modifizierte Polymersubstrate enthalten oder aus diesen bestehen. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polyolefinen, Silikonen, Polysiloxanen, Polymethacrylat oder Polyterephthalaten, 10 die mit erfindungsgemäßen Polymeren modifizierte Oberflächen aufweisen.

Antimikrobiell wirksame Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise Maschinenteile für die Lebensmittelverarbeitung, Bauteile von Klimaanlagen, Bedachungen, Badezimmer- und Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen, Komponenten von 15 Tierkäfigen und -behausungen, Spielwaren, Komponenten in Wassersystemen, Lebensmittelverpackungen, Bedienelemente (Touch Panel) von Geräten und Kontaktlinsen.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren oder Ppropfcopolymeren können überall verwendet werden, wo es auf möglichst bakterienfreie d.h. mikrobizide Oberflächen oder Oberflächen mit 20 Antihafteigenschaften ankommt. Verwendungsbeispiele für die erfindungsgemäßen Copolymeren oder Ppropfpolymeren sind insbesondere Lacke, Schutzanstriche oder Beschichtungen in den folgenden Bereichen:

- Marine: Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Ballastwassertanks
- Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gartenzäune, Holzschutz
- Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
- Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren, Lebensmittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
- Maschinenteile: Klimaanlagen, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen, Wärme-

- tauscher, Bioreaktoren, Membranen
- Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate
 - Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung), Krankenhausseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche Verkehrsmittel, Tierkäfige, Registrierkassen, Teppichboden, Tapeten

Die erfindungsgemäßen Copolymere bzw. Beschichtungen aus diesen Copolymeren finden auch als Komponenten für die Formulierung von Farben und Lacken, z. B. als Zuschlagsstoff oder als Beschichtung eines Zuschagsstoffs oder Pigments Verwendung.

10

- Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß mit erfindungsgemäßen Polymeren oder Verfahren an der Oberfläche modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von Hygieneerzeugnissen oder medizintechnischen Artikeln. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien gelten entsprechend. Solche
- 15 Hygieneerzeugnisse sind beispielsweise Zahnbürsten, Toilettensitze, Kämme und Verpackungsmaterialien. Unter die Bezeichnung Hygieneartikel fallen auch andere Gegenstände, die u.U. mit vielen Menschen in Berührung kommen, wie Telefonhörer, Handläufe von Treppen, Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegurte und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln. Medizintechnische Artikeln sind z. B. Katheter, Schläuche, Abdeckfolien oder auch chirurgische
- 20 Bestecke.

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

25

Beispiel 1:

- 30 16 g 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid (50 Gew.-% Lösung in Wasser) (Fa. Aldrich), 9 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich), und 60 ml Ethanol werden in

einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzstrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das 5 polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 1a:

10 0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

15 **Beispiel 1b:**

0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

20

Beispiel 2:

16 g 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid (50 Gew.-% Lösung in Wasser) 25 (Fa. Aldrich), 9 g Methacrylsäurebutylester (Fa. Aldrich), und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzstrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere 30 Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das

Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 2a:

- 0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

Beispiel 2b:

- 10 0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

15

Beispiel 3:

- 12 g 3-Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (75 Gew.-% Lösung in Wasser) (Fa. Aldrich), 9 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzstrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 3a:

- 0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf

dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

Beispiel 3b:

- 0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.
- 5

10

Beispiel 4:

- 12 g 3-Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (75 Gew.-% Lösung in Wasser) (Fa. Aldrich), 9 g Methacrylsäurebutylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzstrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Röhren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das
- 15
- 20
- Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 4a:

- 0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.
- 25

Beispiel 4b:

- 0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach
- 30

Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

5 **Beispiel 5:**

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 16 g 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid (50 Gew.-%ige Lösung in Wasser) (Fa. Aldrich), 9 g Methacrylsäuretert.-butylester (Fa. Aldrich) und 60 g Ethanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Ethanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30 °C extrahiert, dann bei 50 °C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 5a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Beispiel 5b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchs-

ansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

5 **Beispiel 6:**

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 12 g 3-Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (75 Gew.-% Lösung in Wasser) (Fa. Aldrich), 9 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich) und 60 g Ethanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Ethanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30 °C extrahiert, dann bei 50 °C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 6a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 6 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Beispiel 6b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 6 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchs-

ansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

5 **Beispiel 7:**

17 g Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich), 7 g Methacrylsäurebutylester (Fa. Aldrich) und 120 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzu-
strom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,3 g Azobisisobutyronitril gelöst in 8 ml Ethylme-
thylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h
10 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in
0,6 l Cyclohexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des
Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Rest-
monomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum
getrocknet.

15

Beispiel 7a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylo-
coccus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der
Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf
20 dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 7b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudo-
monas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml
25 der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach
Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

30 **Beispiel 8:**

13 g Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich), 11 g Methacrylsäurebutylester (Fa.

Aldrich) und 120 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,3 g Azobisisobutyronitril gelöst in 8 ml Ethylmethylketon unter Röhren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 5 0,6 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

10 **Beispiel 8a:**

0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

15

Beispiel 8b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach 20 Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Beispiel 9:

25 14 g Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich), 10 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich) und 120 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,3 g Azobisisobutyronitril gelöst in 8 ml Ethylmethylketon unter Röhren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,6 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um 30

noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 9a:

- 5 0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

10 **Beispiel 9b:**

0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

15

Beispiel 10:

- 14 g Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich), 10 g Methacrylsäureethylester (Fa. Aldrich) und 120 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,3 g Azobisisobutyronitril gelöst in 8 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,6 l Cyclohexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 10a:

- 30 0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der

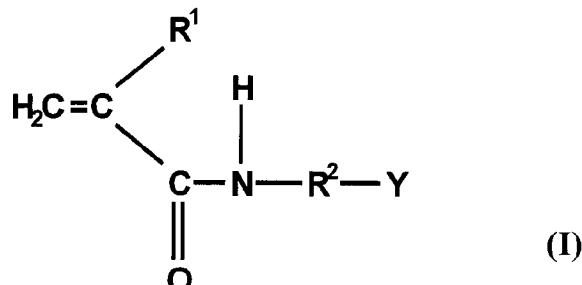
Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 abgefallen.

Beispiel 10b:

- 5 0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Patentansprüche:

1. Antimikrobielle Copolymerne, erhältlich durch Copolymerisation eines Monomeren der Formel I



5

mit

R¹ = -H oder -CH₃,

10 R² = verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

Y = NR³R⁴, N⁺R³R⁴R⁵X⁻

R³, R⁴, R⁵ = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei R³, R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sein können und

15 X⁻ = CH₃SO₄⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃CH₂⁻, NO₂⁻, NO⁻, CN⁻, SCN⁻, CNO⁻, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻

mit mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren.

20 2. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Methacrylsäureverbindungen sind.

3. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 1,

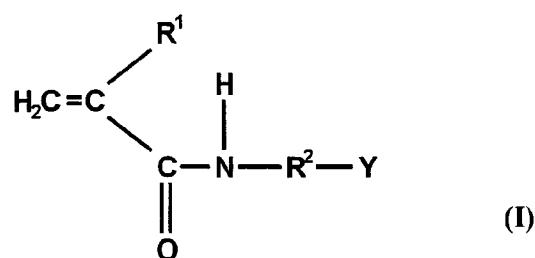
25 dadurch gekennzeichnet,

daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Acrylsäureverbindungen sind.

4. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß als aliphatisch ungesättigte Monomere Methacrylsäuremethylester,
Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester,
Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-tert.-butyl-
ester, tert.-Butylaminoethylester, 2-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Diethylaminoethyl-
vinylether, N-3-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethyl-
ammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester oder 2-
Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid eingesetzt werden.
- 10 5. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.
- 15 6. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Copolymerisation als Ppropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.
- 20 7. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat vor der Ppropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung,
Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder γ -Strahlung
aktiviert wird.
- 25 8. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat vor der Ppropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem
Photoinitiator aktiviert wird.
- 30 9. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,

daß als Monomer der Formel I 3-Methacrylaminopropyltrimethylammoniumchlorid oder 3-Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid eingesetzt wird.

10. Antimikrobielle Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
 5 dadurch gekennzeichnet,
 daß als Monomer der Formel I Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid oder Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid eingesetzt wird.
- 10 11. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß der Anteil an Monomeren der Formel I in der Reaktionsmischung bei der Herstellung der antimikrobiellen Copolymeren zwischen 5 und 98 Mol-% beträgt.
- 15 12. Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Copolymeren,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß eine Copolymerisation eines Monomeren der Formel I

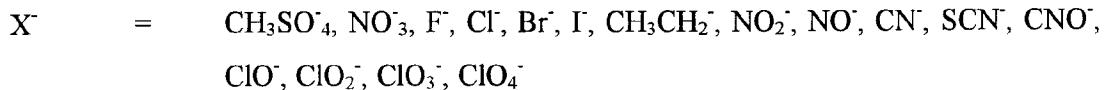


20

mit

- R^1 = -H oder $-\text{CH}_3$,
- R^2 = verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,
- 25 Y = NR^3R^4 , $\text{N}^+\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{X}^-$
- $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$ = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei R^3 , R^4 und R^5 gleich oder

verschieden sein können und



5 mit mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet,

daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Methacrylsäureverbindungen sind.

10

14. Verfahren nach Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet,

daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Acrylsäureverbindungen sind.

15 15. Verfahren nach Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet,

daß als aliphatisch ungesättigte Monomere Methacrylsäuremethylester,

Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester,

Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-tert.-

20 butylester, tert.-Butylaminoethylester, 2-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-

Diethylaminoethylvinylether, N-3-Dimethylaminopropylmethacrylamid 2-Methacryloyl-

oxyethyltrimethylammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester oder 2-

Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid eingesetzt werden.

25 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15,

30 dadurch gekennzeichnet,

daß die Copolymerisation als Pfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat vor der Ppropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung,
Coronabehandlung, Beflammmung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder γ -Strahlung
5 aktiviert wird.
19. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat vor der Ppropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem
10 Photoinitiator aktiviert wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Monomer der Formel I 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid
15 oder 3-Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid eingesetzt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Monomer der Formel I Dimethylaminopropylmethacrylamid,
20 Diethylaminopropylmethacrylamid oder Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid eingesetzt
wird.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Anteil an Monomeren der Formel I in der Reaktionsmischung bei der Herstellung
25 der antimikrobiellen Copolymere zwischen 5 und 98 Mol-% beträgt.
23. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur
Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.
30
24. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur

Herstellung von medizinischen Artikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

25. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von Hygieneartikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.
26. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 in Lacken, Schutzanstrichen und Beschichtungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 00/06487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08F20/60 A01N33/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 757 866 A (CATALYSE SRL) 3 July 1998 (1998-07-03) claim 1 ---	1-26
A	EP 0 331 528 A (SUMITOMO CHEM. CO. LTD.) 6 September 1989 (1989-09-06) claim 1 ---	1-26
A	GB 2 043 081 A (BIO-RAD LAB. INC.) 1 October 1980 (1980-10-01) claim 1 ---	1-26
A	EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application claims 1,2 ---	1-26 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2000

Date of mailing of the international search report

07/11/2000

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No.

PCT/EP 00/06487

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 46 965 A (RÖHM GMBH) 4 June 1998 (1998-06-04) claim 1 -----	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members				Int'l Application No PCT/EP 00/06487	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
FR 2757866	A 03-07-1998	AU 5769998 A		31-07-1998	
		EP 0948548 A		13-10-1999	
		WO 9829463 A		09-07-1998	
EP 331528	A 06-09-1989	JP 2036106 A		06-02-1990	
		JP 2661241 B		08-10-1997	
		US 5208016 A		04-05-1993	
GB 2043081	A 01-10-1980	US 4237218 A		02-12-1980	
		CA 1192155 A		20-08-1985	
		DE 2940150 A		21-08-1980	
		JP 55108286 A		20-08-1980	
EP 862859	A 09-09-1998	DE 19709076 A		10-09-1998	
		CA 2231120 A		06-09-1998	
		JP 10251340 A		22-09-1998	
		NO 980980 A		07-09-1998	
		US 6096800 A		01-08-2000	
DE 19646965	A 04-06-1998	DE 19654897 A		04-06-1998	
		AU 5051498 A		03-06-1998	
		WO 9821253 A		22-05-1998	
		EP 0938511 A		01-09-1999	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06487

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F20/60 A01N33/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 757 866 A (CATALYSE SRL) 3. Juli 1998 (1998-07-03) Anspruch 1 ---	1-26
A	EP 0 331 528 A (SUMITOMO CHEM. CO. LTD.) 6. September 1989 (1989-09-06) Anspruch 1 ---	1-26
A	GB 2 043 081 A (BIO-RAD LAB. INC.) 1. Oktober 1980 (1980-10-01) Anspruch 1 ---	1-26
A	EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9. September 1998 (1998-09-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2 ---	1-26 -/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Belehnster

Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int

tionales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06487

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 46 965 A (RÖHM GMBH) 4. Juni 1998 (1998-06-04) Anspruch 1 -----	1-26

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06487

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 2757866	A	03-07-1998	AU	5769998 A	31-07-1998
			EP	0948548 A	13-10-1999
			WO	9829463 A	09-07-1998
EP 331528	A	06-09-1989	JP	2036106 A	06-02-1990
			JP	2661241 B	08-10-1997
			US	5208016 A	04-05-1993
GB 2043081	A	01-10-1980	US	4237218 A	02-12-1980
			CA	1192155 A	20-08-1985
			DE	2940150 A	21-08-1980
			JP	55108286 A	20-08-1980
EP 862859	A	09-09-1998	DE	19709076 A	10-09-1998
			CA	2231120 A	06-09-1998
			JP	10251340 A	22-09-1998
			NO	980980 A	07-09-1998
			US	6096800 A	01-08-2000
DE 19646965	A	04-06-1998	DE	19654897 A	04-06-1998
			AU	5051498 A	03-06-1998
			WO	9821253 A	22-05-1998
			EP	0938511 A	01-09-1999